

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2807795号

(45)発行日 平成10年(1998)10月8日

(24)登録日 平成10年(1998)7月31日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 2 5

9/097

3 4 6

請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平1-191316

(22)出願日 平成1年(1989)7月26日

(65)公開番号 特開平3-58974

(43)公開日 平成3年(1991)3月12日

審査請求日 平成8年(1996)3月21日

(73)特許権者 999999999

藤倉化成株式会社

東京都板橋区蓮根3丁目20番7号

(72)発明者 長瀬 汎

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

(72)発明者 渡辺 正夫

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

審査官 栗原 由紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真用負帯電トナー

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)スチレン、及び/または、 $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体からなる結着剤と、

(B)下記(a)、(b)、(c)及び(d)の各成分が、下記(1)、(2)、(3)及び(4)の組成比から構成されてなる重量平均分子量2,000~15,000の共重合体の前記結着剤100重量部当り2~10重量部と、成分；

(a)2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、

(b)カルボキシル基含有重合性モノマー、

(c)スチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレン、

(d)ヒドロキシル基含有重合性モノマー、

組成(重量比)；

2

(1)成分(a)：成分(b)=95:5~70:30%、

(2)成分(a)及び成分(b)：成分(c)=3:97~20:80%、

(3)成分(a)、成分(b)及び成分(c)：成分(d)=100部:0.05~2.0部、

(4)成分(a)及び成分(b)：成分(d)=100部:20部以下、

(C)着色剤と、

からなることを特徴とする電子写真用負帯電トナー。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は電子写真用トナーに関し、更に詳しくは、乾式電子写真法において静電荷潜像を可視像とする際に用いる電子写真用負帯電トナーに関する。

【従来の技術】

BEST AVAILABLE COPY

乾式電子写真法において、静電荷像を可視像とする際に用いられるトナーは、一般に熱可塑性樹脂、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体及びその他の添加剤を予備混合後、熔融混練、粉碎、分級の工程を経て、所望の粒子径を有する着色粒子（以下、トナー粒子と称する）として製造されている。これらトナー粒子のうち、該粒子中に磁性粉体を含まないトナー粒子は、二成分系トナーと称され、別に準備されたキャリア（例えば磁性粉体等）と混合攪拌されることによって、トナー粒子表面に一定量の正または負の電荷が蓄積され、この帯電粒子が静電荷潜像の現像に供される。また、磁性粉体をトナー粒子内に混合分散したトナー粒子は一成分系トナーと称され、トナー粒子相互間あるいはトナー粒子とスリーブ間等との摩擦によってトナー粒子表面に正または負の電荷が蓄積され、上記二成分系トナーと同様に静電荷潜像の現像に供される。

摩擦帯電によって、トナー粒子表面に蓄積される電荷は、静電荷潜像の形成に用いられる光導電性感光体の種類によって正または負のいずれかの電荷とすることが必要であり、またそのときの帯電量は静電荷潜像をより正確に可視像化するに充分な量とする必要がある。このため、結着剤中に電荷制御剤ないしは導電物質を混合分散せしめ、トナー粒子表面の電荷及び帯電量を制御するのが一般的である。

従来、トナー粒子に負電荷を付与するために用いられている電荷制御剤としては、例えば、特公昭45-26478号公報等に開示されているごとく含金属錯塩染料等が知られているが、これらの負電荷制御剤は、製造が複雑であると同時に製造工程、精製工程が煩雑であるため、品質が一定でなく、安定性、信頼性に劣るという欠点があり、例えば、結着剤となる熱可塑性樹脂中に混合分散せしめてトナー粒子を製造する際の熔融混練、粉碎等の工程で、熱的、機械的影響を受けて分解ないし変質し易く、電荷制御性が低下するという欠点がある。このため得られたトナー粒子は製造ロット間またはロット内で、トナー特性に著しいバラツキが生じるという問題点がある。

また、これらの負電荷制御剤は、一般には有色で、かつ、結着剤である熱可塑性樹脂との相溶性が悪く、結着剤中に着色剤同様粒子状の分散状態でしか存在しないため、得られるトナー粒子は透明性に乏しく、カラーコピー化に対応させて任意に着色しようとした場合、鮮明な色調のカラーコピーが得られないという問題がある他、トナー粒子製造の際の粉碎工程、あるいは、トナー粒子表面に電荷を蓄積する際の複写機内での流動摩擦によって、トナー粒子表面層に存在している電荷制御剤の分散粒子が経脱し、トナー粒子の帯電量に変化を生じさせたり、トナー粒子個々の帯電性にバラツキを生じさせる等の問題点がある。特にこれらの問題点は、複写回数の増大、すなわち流動摩擦の時間が長くなるにつれて増大す

るので、長時間にわたって安定した帯電状態を維持することが困難であるという問題点を有している。

本発明者等は、上記従来の負電荷制御剤の有する問題点の解決を目的に検討を行った結果、スチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレンと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合体が、トナー粒子の負電荷制御性に優れると共に、結着剤中への溶解性に優れることを見出して先に特許出願した（特開昭63-184762号公報）。

しかしながら、特に近年の乾式電子写真法による複写機の進歩はめざましく、例えば、モノカラーコピーからフルカラーコピー化へ、あるいは、使用の場がオフィスから一般家庭へと普及するにおよんで、そこに用いられるトナーに対してさらに高度な特性が要求されるようになっている。また、コンピューターの普及はプリンター分野での電子写真方式の複写機を急成長させており、この分野でも高画像、高信頼性の得られるトナーが要求されるようになっている。

本発明は、上記のような現状に鑑みなされたもので、帯電特性、画像特性、カラーコピーへの適合性等、トナー特性のさらに優れた電子写真用負帯電トナーの提供を目的とするものである。

〔問題を解決するための手段〕

本発明によって提供される電子写真用負帯電トナーは、

(A) スチレン、及び/または、 $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体からなる結着剤〔以下、結着剤(A)と称する〕と、

(B) 下記(a)、(b)、(c)及び(d)の各成分が、下記(1)、(2)、(3)及び(4)の組成比から構成されてなる重量平均分子量2,000~15,000の共重合体〔以下、共重合体(B)と称する〕の前記結着剤100重量部当り2~10重量部と、

成分；

(a) 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、

(b) カルボキシル基含有重合性モノマー、

(c) スチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレン、

(d) ヒドロキシル基含有重合性モノマー、

組成(重量比)；

(1) 成分(a)：成分(b)=95:5~70:30%、

(2) 成分(a)及び成分(b)：成分(c)=3:97~20:80%、

(3) 成分(a)、成分(b)及び成分(c)：成分(d)=100部:0.05~2.0部、

(4) 成分(a)及び成分(b)：成分(d)=100部:20部以下、

(C) 着色剤と、

からなることを特徴とするもので、これによって上記目的を達成したものである。

5

本発明の電子写真用負帯電トナーは、前記結着剤 (A) と、前記特定組成の共重合体 (B) と、着色剤 (C) とからなるもので、該共重合体 (B) の有する優れた負電荷制御性、及び、結着剤 (A) 中への透明ないし淡色透明状態での優れた溶解性により、耐久性、安定性に優れ、カラーコピーにも充分に対応し得るものである。

本発明でいう結着剤 (A) とは、スチレン及び/または  $\alpha$ -メチルスチレンと、(メタ) アクリル酸アルキルエステルを常法にしたがって共重合してなる共重合体であって、かかる共重合体は、従来から乾式電子写真用トナーとして既知のものである。

前記結着剤 (A) において、スチレン及び/または  $\alpha$ -メチルスチレンと共重合するとのできる (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたは2種もしくはそれ以上組合わせても用いても良く、中でもメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートが好適である。

結着剤 (A) におけるスチレン及び/または  $\alpha$ -メチルスチレンと上記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルとの共重合比率は、本発明において特に限定するものではないが、一般的には重量比50:50~90:10、好ましくは60:40~85:15の範囲であることができる。また、上記共重合体は約50~約80°C、特に50~70°Cの範囲内のガラス転移温度 ( $T_g$ ) をもつことが好ましい。さらに、この重合体の分子量についても特別な制限がないが、重量平均分子量 ( $M_w$ ) / 数平均分子量 ( $M_n$ ) 比が、一般に2~5.0、特に10~40の範囲であるのが望ましい。

上記共重合体は、場合により架橋剤として共重合性不飽和基を分子中に2個以上有する単量体、例えば、アルギレンジオール、オキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレンジオール等の多価アルコールのジ (メタ) アクリレート類、ジビニルベンゼン等を用いて重合した架橋部分を有するものであっても良い。

本発明において、上記結着剤 (A) と混合して使用される共重合体 (B) は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 [成分 (a)]、カルボキシル基含有重合性モノマー [成分 (b)]、スチレン及び/または  $\alpha$ -メチルスチレン [成分 (c)]、及び、ヒドロキシル基含有重合性モノマー [成分 (d)] の各成分を、前記特定の共重合比で共重合してなるものである。

上記成分 (a) の2-アクリルアミド-2-メチル

6

ロパンスルホン酸は、本発明のトナー粒子に安定性に優れた負帯電特性を付与せしめるための重要成分で、該成分 (a) に成分 (b) のアルボキシル基含有重合性モノマーを併用することによって、帯電特性、特に初期帯電立上がり特性 (複写機内での摩擦帯電によってトナー粒子表面への電荷発生性) が改善され、例えば、複写機内で消費されたトナー粒子に見合った分を補充した場合、トナーボックス内には帯電粒子と非帯電粒子とが混在することとなり、トナーボックス内のトナー粒子の帯電量が一時的に変化するが、そのような場合にも、上記成分 (a)、(b) を共重合成分とする共重合体 (B) を用いることによって、複写に必要な帯電量の回復がきわめて早く、従って、コピー濃度の安定した鮮明な画像を得ることができる。

また、成分 (b) は、上述したように成分 (a) の電荷制御性を改善する因子として作用するばかりでなく、後述のヒドロキシル基含有重合性モノマー [成分 (d)] との共存によって、トナー粒子の構成成分である着色剤 (C) 及び必要に応じて配合されるその他添加剤の、結着剤中への分散性の改善に寄与する効果を有する成分であり、使用し得る成分 (b) の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等である。

上記成分 (a) と成分 (b) の組成比は、95:5~70:30重量%、好ましくは90:10~80:20重量%であり、該組成比が上記範囲外、すなわち成分 (b) が5重量%未満では着色剤の分散効果が発揮されず、また、30重量%を超えると着色剤に凝集を生じたり、トナー粒子の対環境性を極端に悪化させる。

上記成分 (c) のスチレン及び/または  $\alpha$ -メチルスチレンは、得られる共重合体 (B) を結着剤中に良好に相溶させるための成分として好適で、該成分 (c) の共重合比は、上記成分 (a) と成分 (b) の合計量: 成分 (c) -3:97~20:80重量%、好ましくは5:95~13:87重量%であり、該共重合比において成分 (c) が97重量%より多くなると良好な相溶性が得られるが、共重合体の負電荷制御性が低下し、トナー粒子として必要な帯電特性を得るために共重合体 (A) に混合する量を多くしなければならず、定着性へ悪影響を及ぼし、反対に、80重量%より少なくなると望ましい帯電量が得られず、また、トナー粒子自体の耐湿性も悪化するので好ましくない。

なお、本発明の共重合体 (B) においては、上記成分 (c) の一部として、(メタ) アクリル酸アルキルエステル類を用いても良く、このような共重合体 (B) は、結着剤 (A) との相溶性をさらに改良する上で有効で本発明の趣旨に反するものではないが、透明性及び帯電特性が低下する傾向があるので、その共重合比は、成分 (c) の20重量%を超えない範囲、特に15重量%以内とするのが好ましい。

共重合体 (B) の構成成分である成分 (d) の具体例

BEST AVAILABLE COPY

としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソプロピル(メタ)アクリレート、モノまたはポリエチレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル類、N-メチロールアクリルアミド等であり、また、その共重合比は、上記成分(a)、成分(b)及び成分(d)の合計量100重量部に対して、0.05~2.0重量部、好ましくは、0.1~1.3重量部で、かつ、成分(a)及び成分(b)の合計量100重量部に対し20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。

本発明に用いられる共重合体(B)は、上記(a)~(d)の各成分の所定量を混合し、重量平均分子量(以下、 $M_w$ と称する)が2,000~15,000、好ましくは3,000~8,000の範囲となるように共重合せしめてなる重合体であり、該重合体において、 $M_w$ が2,000より小さいと、得られるトナー粒子は耐環境性に劣るようになり、高湿度環境下での帯電性の低下が大きく定着時にオフセット現象が発生し易くなり、 $M_w$ が15,000より大きくなると、結着剤(A)中への均一な分散が得られないため、カブリ、感光体汚染が認められるようになる。

上記共重合体(B)の重合法としては、公知の溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法等のいずれの方法を用いることも可能で特に限定するものではないが、メタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコールを含む有機溶媒中で、上記成分(a)~(d)の混合モノマーを共重合させる溶液重合法を採用するのが特に好ましい。また、この重合に際しては、公知のアゾ系及び/または過酸化物系重合開始剤を、モノマー混合物に対して0.5~5.0重量%の範囲で用いるのが好ましい。

本発明において、重合体(B)は、結着剤(A)100重量部中に2~10重量部の範囲で混合して用いられる。重合体(B)の混合量が2重量部より少ないと、必要とする帯電量が得られないと同時に、トナー粒子間に帯電量のバラツキが生じ定着画像が不鮮明となり、また、感光体汚れが激しくなる等の欠点が生じ易く、反対に10重量部より多くなると、耐環境性の低下、相溶性の低下、オフセット現象の発生、感光体汚れなどの欠点が生じるようになる。

本発明の負帯電トナーに使用し得る着色剤(C)は、特に制限されるものではなく、広い範囲のものから適宜選択することができ、着色剤の具体例としては、カーボンブラック、カルコオイルブルー(C.I.No.azooe Blue

3)、デュボンオイルレッド(C.I.No.26105)、マラカイトグリーンオキサレート(C.I.No.42000)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、ニグロシン染料(C.I.No.504158)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、ウルトラマリンブルー(C.I.No.77103)、ランプブラック(C.I.No.77266)等及びこれらの混合物を挙げることができる。

また、本発明の負帯電トナーには、上記着色剤(C)以外に、必要に応じてその他添加剤を加えることができる。その他添加剤の具体例としては高級脂肪酸またはその金属塩類、天然もしくは合成のワックス類、フッ素樹脂、シリコン樹脂等のオフセット防止用の離型剤、コロイダルシリカ、疎水性シリカ等の流動性改良剤、キャリアもしくは磁性体粉末等である。

本発明の電子写真用負帯電トナーは、上記結着剤(A)、共重合体(B)及び着色剤及びその他添加剤(C)の所望量を配合し、常法に従って溶融混練、粉碎、分級の工程を経て製造することができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお実施例中の各成分の共重合比ないし混合比は重量基準で示した。

#### 実施例-1

##### 結着剤(A)の製造

スチレン:n-ブチルメタクリレートの混合比が6:4のモノマー混合物を、常法に従って共重合して結着剤(A)とした。この結着剤(A)のT<sub>g</sub>は63℃であった。

##### 共重合体(B)の製造

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した2リットルのフラスコに、メタノール150g、メチルエチルケトン250gを加え、さらに下記表-1の組成比のモノマー混合物600gを加え、攪拌、窒素導入下、65℃で10時間溶液重合を行った。重合終了後内容物をフラスコから取り出し、加熱減圧乾燥後、粉碎して各々の共重合体(B)を製造した。

得られた各々の共重合体の $M_w$ をゲルパーミエシヨクロマトグラフィー法(試料をテトラヒドロフランに溶解し、ポリスチレンスタンダードを用いて作成した検量線で測定し)により測定し、測定値を併せて表-1に示した。

表 1

組成 例 No	共重合体(B)の組成(*)					共重合体 (B)のMV
	AMPS	アクリル酸	スチレン	HEMA	開始剤	
実施例 - 1	4.0	1.0	95	0.5	2.0	4000
2	8.5	1.5	90	1.0	1.0	8000
3	14.25	0.75	85	0.7	3.0	7000
比較例 - 1	9.0	6.0	85	0.7	1.5	5000
2	14.55	0.45	85	0.7	1.5	5500
3	8.5	1.5	90	3.0	2.5	4200
4	8.5	1.5	90	0.03	2.5	4200
5	9.0	1.0	90	3.0	2.5	4000
6	24.0	6.0	70	1.0	1.2	6200
7	0.9	0.1	99	0.1	2.5	4500
8	4.0	1.0	95	0.1	10.0	1500
9	18.0	2.0	80	0.5	0.3	30000
10	8.5	1.5	90	0.2	2.0	5000
11	8.0	2.0	90	0.3	2.5	4200
12	10.0	-	90	-	1.0	8200

(\*)共重合体(B)の組成: [AMPS; 2-アクリリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、HEMA; ヒドロキシエチルメタクリレート、開始剤; ラウロイルパーオキシサイド]

#### トナー粒子の製造

上記で得られた結着剤(A)と共重合体(B)を、下記表-2の組成比で混合し、さらに三菱カーボン#100を5部配合し、ミキサーにて10分間混練後、ロールミルにて溶融混練し、ジェットミルで微粉碎後、平均粒子径11 $\mu$ mのトナー粒子を風力分級し、0.3%のシリカ(日本アエロジル社製、アエロジルR972)で流動化処理をおこなってトナー粒子を製造した。

以上のようにして得られたトナー粒子について、下記の評価方法で評価した。評価結果は後記表-2に示し \*

た。

#### トナー粒子の評価方法

(1) 帯電性(初期帯電立ち上がり特性); トナー粒子3gと球状酸化鉄粉97gをVブレンダーに投入し、60r.p.mで一定時間(0.5分、1分、3分、5分、60分)回転し、摩擦帯電(20℃×65%RH)させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ粉体帯電量測定装置を用いて帯電量( $\mu$ c/g)を測定する。

(2) 帯電量残存率; 上記(1)で60分間摩擦帯電したトナー粒子(この時の帯電量をC0とする)を、35℃×85

11

12

%RHの高湿度雰囲気化に24時間放置後、前記同様に帯電量を測定（この時の帯電量をC1とする）し、次式によつて\*

\*で帯電量残存率（%）を求める。

$$\text{帯電量残存率（\%）} = \frac{C_1}{C_0} \times 100$$

（3）電子写真特性；市販の負帯電トナー用複写機を用いて複写テストを行い、カブリ、画質、定着性、オフセットの発生状態を目視等により観察した。

（4）相溶性；カーボンを配合することなく、上記結着剤（A）100部と共重合体（B）5部をミキサーにて混

※合、熔融混練、ジェットミル微粉碎の処方にじたがって製造した粒子をメルトインデクサーにて押出し、約5mmの円柱状に成形し、その成形体を側面から目視観察し、透明性によって相溶性を評価する。

表 - 2

例	No	結着剤(A)/ 共重合体(B) の組成比	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )						帯電残 存率 (%)	電子写真特性(※)				
										カブリ	画質	定着性	オフセット	相溶性
			0.5分	1分	3分	5分	60分							
実施例-	1	100/ 5	20.5	22.7	23.9	24.5	25.1	100	○	○	○	○	○	
	2	100/ 4	24.6	27.2	28.6	29.4	30.1	100	○	○	○	○	○	
	3	100/ 3	26.2	29.0	30.6	31.3	32.2	100	○	○	○	○	○	
比較例-	1	100/ 5	23.7	27.0	28.2	30.7	32.3	65	○	○	○	○	○	
	2	100/ 3	22.9	26.0	28.1	29.8	31.1	98	△	△	○	○	○	
	3	100/ 5	21.2	25.0	27.9	30.1	32.5	70	△	△	○	○	○	
	4	100/ 4	18.4	21.7	24.2	26.1	28.2	95	△	△	○	○	○	
	5	100/ 7	26.3	30.9	34.5	37.3	40.2	65	△	△	○	○	○	
	6	100/ 4	15.9	17.6	18.5	19.0	19.5	60	○	○	○	○	×	
	7	100/ 7	8.4	9.3	9.8	10.0	10.3	100	×	×	-	-	○	
	8	100/ 3	16.4	18.3	19.2	19.7	20.2	95	○	○	○	×	○	
	9	100/ 5	32.5	35.8	37.8	38.7	39.8	100	△	△	○	○	△	
	10	100/ 1	8.0	8.8	9.3	9.5	9.8	100	×	×	-	-	○	
	11	100/12	34.4	38.1	40.0	41.0	42.1	70	△	△	○	△	○	
	12	100/ 5	20.1	23.7	26.4	28.5	30.8	100	○	○	○	○	○	

(\*) 電子写真特性の記号説明

カブリ : ○=異常なし、△=わずかに地汚れ発生、×=地汚れあり、  
画質 : ○=鮮明な画像、△=鮮明さにやや欠ける、×=鮮明さに欠ける、  
定着性 : ○=良好、- =評価できず、  
オフセット : ○=発生せず、△=発生、×=発生、- =評価できず、  
相溶性 : ○=無色透明で相溶性良好、△=わずかに濁りあり、×=白濁状態で相溶性不良、

## 〔発明の効果〕

本発明によって提供される電子写真用負帯電トナーは、上記特定組成の共重合体(B)を構成成分としているので、帯電特性が安定しており、環境変化による帯電量の変化も小さく、優れた電子写真特性を有するもので\*50

\*ある。

また、結着剤と負電荷制御剤の混合においても無色ないし淡色透明状態の相溶性が得られるので、カラートナー化した場合には鮮明な色調の着色トナーが得られる等、極めて優れた効果を有するものである。

## フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭63-184762 (JP, A)  
特開 平1-217464 (JP, A)  
特開 平2-167565 (JP, A)  
特開 平3-15858 (JP, A)  
特開 昭59-126545 (JP, A)  
特開 昭60-103359 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

G03G 9/087

G03G 9/097